

Mehrschichtfolie aus (Meth)acrylatcopolymer und Polycarbonat

Die Erfindung betrifft eine Mehrschichtfolie aus (Meth)acrylatcopolymer und Polycarbonat, Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie Verwendung und teilverträgliche Polymermischungen aus (Meth)acrylatcopolymeren und Polycarbonat.

Stand der Technik

Grefenstein, A. und Kaymak, K. beschreiben in Kunststoffe 8/2003, S. 84 – 87 (© Carl Hanser Verlag, München (www.kunststoffe.de) 93. Jahrgang) im Artikel „Folie statt Lackierung“ Werkstofftechnologien für Karosserieaußenteile von Kraftfahrzeugen auf Basis von Trägerschichten aus ASA- (Acrylsäureester/Styrol/Acrylnitril-Pfropfcopolymer), ASA-PC (Acrylsäureester/Styrol/Acrylnitril-Pfropfcopolymer/Polycarbonat), ABS- (Acrylnitril-Butadien-Styrol) und SAN- (Folien mit Mehrschichtaufbau, die mit UV-haltiger Deckschicht und darunter liegenden Farbschichten versehen sind. Die Deckschichten können aus PMMA oder SAN (Styrol/Acrylnitril-Copolymer) coextrudiert werden. Die Folien können mit verschiedenen Kunststoffen wie z. B. Polybutylenterephthalaten oder Polyurethanen hinterspritzt bzw. hinterschäumt werden, wobei z. B. mit Glasfasern verstärkte Systeme in Betracht kommen.

DE 37 19 239 A1 beschreibt transparente, thermoplastisch verarbeitbare Polymermischungen aus (Meth)acrylatcopolymeren und Polycarbonaten. Es handelt sich dabei um verträgliche Polymermischungen. Es wird erwähnt, daß beispielsweise Methylmethacrylat-Copolymerisate mit 5 bis 50 Gew.-%

Cyclohexylmethacrylat und einem η_{spec}/c von 40 bis 45 ml/g über den gesamten Legierungsbereich mit Bisphenol-A-Polycarbonat, z.B. Makrolon® 1189, das ein η_{spec}/c von 43 ml/g (gemessen in Chloroform) hat, verträglich sind. Es resultieren glasklare Polymere.

DE 38 37 589 A1 beschreibt eine UV-Absorber-haltige Methacrylatschutzschicht für Polycarbonat. Beansprucht werden mehrschichtige Kunststoffkörper mit einer Kernschicht aus mehr als 50 Gew.-% aromatischem Polycarbonat und einer darauf aufgetragenen, UV-Absorber enthaltenden Schicht aus (Meth)acrylatcopolymeren, die noch mit weiteren Schichten belegt sein kann. Als geeignete (Meth)acrylatcopolymeren werden solche empfohlen, die verträgliche Mischungen mit Polycarbonat ausbilden können. Dadurch wird z. B. eine gute Haftung der (Meth)acrylatcopolymer Schichten auf dem Polycarbonat-Träger erreicht. Es kann sich bei den mit Polycarbonat verträglichen (Meth)acrylatcopolymeren z. B. um Copolymerisate aus 80 Gew.-% Methylmethacrylat und 20 Gew.-% Cyclohexylmethacrylat handeln. Sowohl Polycarbonate als auch (Meth)acrylatcopolymeren werden in allgemeiner Form sehr weit gefasst, wobei davon vereinfacht ausgegangen wird, daß Mischungen der Komponenten in jedem Verhältnis miteinander verträglich sind.

Die als Schutzschichten für Polycarbonatkunststoffe wegen ihrer guten Haftung ausgewählten Methacrylat-Copolymeren bilden entsprechend der Kriterien nach der "Transition Temperature Method" und nach der "Optical Methode", wie sie für verträgliche Polymermischungen gefordert und im Kapitel "Compatible Polymers" in Polymer Handbook, Second Edition, Copyright C 1975, by John Wiley & Sons; III, 211, beschrieben sind, mit dem Polycarbonat des Bisphenol A verträgliche Mischungen. Diese verträglichen Mischungen lassen sich weiter durch ihr LCST-Verhalten (D.R. Paul, Polymer Blends and Mixtures, 1985, S. 1

bis 3; Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Boston Lancaster; Kirk-Othmer, 3rd, Ed. Vol. 18, pg. 443 - 478, J. Wiley 1982) so charakterisieren, daß sie eine untere Entmischungstemperatur von ≥ 120 °C, besonders ≥ 150 °C besitzen. Experimentell wird dazu der Trübungspunkt T_{Tr} (Trübungstemperatur) bestimmt, z.B. auf der Kofler-Heizbank (Chem. Ing.-Technik 1950, S. 289), der den von der qualitativen und quantitativen Mischungszusammensetzung abhängigen Phasenübergang, homogen nach heterogen, des Gemisches charakterisiert.

Aufgabe und Lösung

Es wurde als Aufgabe gesehen eine Mehrschichtfolie bereitzustellen, die hohen Anforderungen, wie sie insbesondere bei der Verwendung für Karosserieaußenteile von Kraftfahrzeugen bestehen, genügen soll. Insbesondere sollen gute mechanische Materialeigenschaften mit hohen Werten für den E-Modul (ISO 527-2) bei 23 und 100 °C und die Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C und 100 °C, realisiert werden. Hohe Witterungs- und Chemikalienbeständigkeit, sowie eine hohe Temperaturbeständigkeit sind weitere Anforderungen. Darüberhinaus sollen aber auch Abfälle des Folienmaterials wieder verwertbar sein. Dies ist nicht nur aus Umweltschutzgründen wünschenswert, sondern soll auch eine effiziente Nutzung des bei der Verarbeitung als Verschnitt anfallenden Folienabfallmaterials ermöglichen.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine

Mehrschichtfolie, umfassend zumindest eine obere Schicht a) und eine mittlere Schicht b) aus (Meth)acrylatcopolymeren sowie eine Trägerschicht c) aus Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) die obere Schicht ein Lichtschutzmittel enthält und aus einem (Meth)acrylatcopolymeren besteht, welches mit dem Polycarbonat der Trägerschicht c) teilverträgliche Mischungen ausbilden kann, wobei ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 75 % aufweist,
- b) die mittlere Schicht einen Farbstoff und gegebenenfalls ein Lichtschutzmittel enthält und aus einem identischen oder verschiedenen (Meth)acrylatcopolymeren besteht, welches mit dem Polycarbonat der Trägerschicht c) teilverträgliche Mischungen ausbilden kann, wobei ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 75 % aufweist,
- c) die Trägerschicht aus Polycarbonat besteht, welches gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% des Materials der Schichten a) und b) enthalten kann.

Die Erfindung geht aus von verträglichen Polymermischungen aus (Meth)acrylatcopolymeren und Polycarbonat wie sie in DE 38 37 589 A1 und DE 37 19 239 A1 beschrieben werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die dort näher beschriebenen verträglichen Polymermischungen nicht geeignet sind, um Mehrschichtfolien mit den angestrebten hohen Materialanforderungen,

insbesondere den mechanischen Eigenschaften E-Modul und Bruchdehnung, bereitzustellen. Es wurde nun gefunden, daß man die gestellten Ziele dann erreichen kann, wenn man anspruchsgemäß die Polymerkomponenten so einstellt, daß die (Meth)acrylatcopolymeren mit dem Polycarbonat der Trägerschicht c) teilverträgliche Mischungen ausbilden können. Die Teilverträglichkeit der Polymere reicht dabei aus, um noch eine ausreichend gute Haftung der (Meth)acrylatcopolymeren auf der Polycarbonat-Trägerschicht zu gewährleisten. Der mit der Teilverträglichkeit einhergehende Verlust der Transparenz kann in Kauf genommen werden, da ohnehin für den angestrebten Anwendungsbereich nur eingefärbte Mehrschichtfolien in Frage kommen. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtfolien, ihre Verwendungen.

(Meth)acrylatcopolymer und Polycarbonat sind dabei so aufeinander abgestimmt, daß ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 75 % aufweist.

Die so definierte Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 75 % stellt eine vergleichsweise hohe Basisanforderung für die mechanische Belastbarkeit der Mehrschichtfolie dar.

Die Trägerschicht c) kann gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% des Materials der Schichten a) und b) enthalten. Die Teilverträglichkeit der Mischungen ist dabei die entscheidende Voraussetzung, die ein Recycling von Folienabfällen ohne eine gleichzeitige zu starke Verschlechterung bzw. Veränderung physikalisch-chemischer oder mechanischer Eigenschaften ermöglicht.

Die Erfindung betrifft ebenfalls teilverträgliche Polymermischungen aus (Meth)acrylatcopolymeren und Polycarbonat, die ja einen wichtigen Beitrag zur Lösung der eingangs diskutierten Aufgaben beitragen.

Ausführung der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Mehrschichtfolie, umfassend zumindest eine obere Schicht a) und eine mittlere Schicht b) aus (Meth)acrylatcopolymeren sowie eine Trägerschicht c) aus Polycarbonat. Die Schichten a), b) und c) können übliche Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten.

Obere Schicht a)

Die obere Schicht a) enthält mindestens ein Lichtschutzmittel und besteht aus einem (Meth)acrylatcopolymeren, welches mit dem Polycarbonat der Trägerschicht c) teilverträgliche Mischungen ausbilden kann, wobei ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 75 % aufweist.

Teilverträgliche Mischungen

Teilverträgliche Polymermischung aus einem (Meth)acrylatcopolymer und einem Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus der Polymermischung hergestellter Probekörper in Folge der Teilverträglichkeit der Polymere in der Durchsicht nicht transparent sondern transluzent , also getrübt durchsichtig, erscheint und ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-%

(Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 100 °C mit einem Relativwert von mindestens 90 % des Wertes des enthaltenen Polycarbonats aufweist.

Die Transluzenz äußert sich z. B. in einer gegenüber klaren Formkörpern deutlich reduzierten Transmission.

Der Lichttransmissionsgrad für Tageslicht (Normlichtart D65, 10°) τ_{D65} s. z. B. DIN 5033/5036, eines Probekörpers aus Mischung gleicher Anteile von teilverträglichen (Meth)acrylatcopolymeren und Polycarbonat kann z. B. im Bereich von 25 bis 65 % liegen.

Die teilverträgliche Mischung unterscheidet sich wiederum optisch von einer unverträglichen Mischung aus Polymethylmethacrylat und Polycarbonat, dadurch daß letztere undurchsichtig opak mit perlartigem Glanz versehen sind (Lichttransmissionsgrad < 25 %).

(Meth)acrylatcopolymere

(Meth)acrylatcopolymere, die mit dem Polycarbonat der Trägerschicht c) teilverträgliche Mischungen ausbilden können, können aus folgenden Einheiten bestehen:

- a) 95 bis 5, bevorzugt 93 bis 50, insbesondere 90 bis 70 Gew.-% Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt jedoch keinen weiteren vinylischen Monomer-Einheiten und

- b) 5 bis 95, bevorzugt 7 bis 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Estern der (Meth)acrylsäure, die folgende Reste in der Estergruppe aufweisen können:

Cycloalkyl- oder ein mehrfachalkylsubstituierter Cycloalkylrest mit 5 bis 12 C-Atomen, wobei die genannten Reste über Alkylengruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, die auch verzweigt sein können, oder Oxyalkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen an den (Meth)acrylsäure-Carboxylrest gebunden sein können.

Geeignete Monomere b) sind z. B.

Cyclopentylmethacrylat,
Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat,
3,3,5-Trimethylcyclohexylmethacrylat,
4-t-Butylcyclohexylacrylat, 4-t-Butylcyclohexylmethacrylat,
3-Cyclohexylpropylmethacrylat,

Bevorzugt sind (Meth)acrylatcopolymere, aus 60 bis 95, besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% Methylmethacrylat und 40 bis 5, besonders bevorzugt 30 bis 10 Gew.-% Cyclohexylmethacrylat bestehen.

Bevorzugt sind (Meth)acrylatcopolymere, die eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) im Bereich von 50 bis 80, besonders bevorzugt von 55 bis 70 ml/g aufweisen.

Bevorzugt weisen die (Meth)acrylatcopolymere eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) von mindestens 105 °C, besonders bevorzugt mindestens 106 °C, insbesondere mindestens 107 °C auf.

Bevorzugt ist der MVR-Wert der (Meth)acrylatcopolymer gleich und besonders bevorzugt höher als der der Schmelze der Schicht c) insbesondere kann der der MVR-Wert der (Meth)acrylatcopolymer im Bereich von 0,8 bis 2,0, bevorzugt von 1,0 bis 1,8 liegen.

Lichtschutzmittel

Unter Lichtschutzmitteln sollen UV-Absorber, UV-Stabilisatoren und Radikalfänger verstanden werden.

Optional enthaltene UV-Schutzmittel sind z. B. Derivate des Benzophenons, dessen Substituenten wie Hydroxyl- und/oder Alkoxygruppen sich meist in 2- und/oder 4-Stellung befinden. Hierzu zählen 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon. Desweiteren sind substituierte Benzotriazole als UV-Schutz-Zusatz sehr geeignet, wozu vor allem 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazol, 2-[2-Hydroxy-3,5-di-(alpha,alpha-dimethyl-benzyl)-phenyl]-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-butyl-5-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-t-amylphenyl)-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-5-t-butylphenyl)-benzotriazol, 2-(2-Hydroxy-3-sek-butyl-5-t-butylphenyl)-benzotriazol und 2-(2-Hydroxy-5-t-octylphenyl)-benzotriazol, Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)] zählen.

Neben den Benztriazolen kann auch ein UV-Absorber der Klasse der 2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,3,5-Triazine, wie beispielweise Phenol, 2-(4,6-diphenyl-1,2,5-triazin-2-yl)-5-(hexyloxy), eingesetzt werden.

Weiterhin einsetzbare UV-Schutzmittel sind 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxalsäurebisanilid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyl-oxalsäurebisanilid und substituierte Benzoessäurephenylester.

Die Lichtschutzmittel bzw. UV-Schutzmittel können als niedermolekulare Verbindungen, wie sie vorstehend angegeben sind, in den zu stabilisierenden Polymethacrylatmassen enthalten sein. Es können aber auch UV-absorbierende Gruppen in den Matrixpolymermolekülen kovalent nach Copolymerisation mit polymerisierbaren UV-Absorptionsverbindungen, wie z. B. Acryl-, Methacryl oder Allylderivaten von Benzophenon- oder Benztriazolderivaten, gebunden sein.

Der Anteil von UV-Schutzmitteln, wobei dies auch Gemische chemisch verschiedener UV-Schutzmittel sein können, beträgt in der Regel 0,01 bis 10 Gew.-%, vor allem 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 2 Gew.-% bezogen auf das (Meth)acrylatcopolymer der Schicht a).

Als Beispiel für Radikalfänger/UV-Stabilisatoren seien hier sterisch gehinderte Amine, die unter dem Namen HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) bekannt sind genannt. Sie können für die Inhibierung von Alterungsvorgängen in Lacken und Kunststoffen, vor allem in Polyolefinkunststoffen, eingesetzt werden (Kunststoffe, 74 (1984) 10, S. 620 bis 623; Farbe + Lack, 96 Jahrgang, 9/1990, S. 689 bis 693). Für die Stabilisierungswirkung der HALS-Verbindungen ist die darin enthaltene Tetramethylpiperidingruppe verantwortlich. Diese Verbindungsklasse kann am Piperidinstickstoff sowohl unsubstituiert als auch mit Alkyl- oder Acylgruppen substituiert sein. Die sterisch gehinderten Amine

absorbieren im UV-Bereich nicht. Sie fangen gebildete Radikale ab, was die UV-Absorber wiederum nicht können.

Beispiele für stabilisierend wirkende HALS-Verbindungen, die auch als Gemische eingesetzt werden können sind:

Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro(4,5)-decan-2,5-dion, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-succinat, Poly-(N- β -hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-bernsteinsäureester) oder Bis-(N-methyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacat.

Angewendet werden die Radikalfänger/UV-Stabilisatoren in den erfindungsgemäßen Polymermischungen in Mengen von 0,01 bis 15 Gew.-%, vor allem in Mengen von 0,02 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,02 bis 5 Gew.-% bezogen auf das (Meth)acrylatcopolymer der Schicht a).

Mittlere Schicht b)

Die mittlere Schicht enthält einen Farbstoff und optional Lichtschutzmittel und besteht aus einem mit dem der Schicht a) identischen oder verschiedenen (Meth)acrylatcopolymeren, welches mit dem Polycarbonat der Trägerschicht c) teilverträgliche Mischungen ausbilden kann, wobei ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 75 % aufweist.

Bevorzugt ist die die mittlere Schicht deckend eingefärbt, z. B. schwarz oder grau. Geeignete Farbstoffe oder Pigmente sind dem Fachmann bekannt.

(Meth)acrylatcopolymere die für die Schicht a) geeignet sind, sind somit auch für die Schicht b) geeignet.

Trägerschicht c)

Die Trägerschicht c) besteht aus Polycarbonat. Bevorzugt weist das Polycarbonat der Trägerschicht c) einen um nicht mehr als 30 % höheren oder einen niedrigeren MVR-Wert (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg) als die Schmelzen der Schichten a) oder b) auf, die im wesentlichen aus den (Meth)acrylatcopolymeren bestehen, jedoch gegebenenfalls auch den MVR-Wert beeinflussende Zusatz- oder Hilfsstoffe enthalten können. Gemäß dieser Anforderung sind nur vergleichsweise hochmolekulare oder aber zumindest höher verzweigte Polycarbonate für die Zwecke der Erfindung geeignet, die in der Regel höheren mechanischen Anforderungen genügen als niedermolekulare Polycarbonate, die aus vielen Standard-Anwendungen bekannt sind.

Das bevorzugte Verhältnis der MVR-Werte der (Meth)acrylatcopolymer und des Polycarbonats begünstigt weiterhin die Herstellung im Coextrusionsverfahren, da die Unterschiede zu den Schmelzen a) und b) im MVR-Wert dadurch begrenzt werden, indem in der Schmelze zu leicht fließende Polycarbonate ausgeschlossen werden.

Die Trägerschicht c) kann gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% des Materials der Schichten a) und b) enthalten.

Bevorzugt ist der MVR-Wert des Polycarbonats gleich und besonders bevorzugt niedriger als der Schmelzen der Schichten a) oder b). insbesondere kann der

MVR-Wert des Polycarbonats im Bereich von 0,2 bis 2,0, bevorzugt von 0,5 bis 1,8 liegen.

Das Polycarbonat der Trägerschicht kann ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 35.000 bis 70.000 (g/mol) aufweisen. Das Molekulargewicht kann z. B. nach der Differential-Scanning-Chromatographie Methode (DSC) oder durch Gelchromatographie anhand von Eichstandards bzw. Eichgeraden bestimmt werden.

Zusatz- und Hilfsstoffe

Die Schichten a), b) und c) können übliche Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. Zu nennen sind Gleitmittel, z. B. Pentaerythritstearat oder Stearylalkohol, die genannten Lichtschutzmittel, sowie Thermooxidationsstabilisatoren oder Prozessstabilisatoren. Eine Aufstellung dem Fachmann bekannter üblicher Zusatz- und Hilfsstoffe ist z. B. aus dem *Plastics Additives Handbook*, 5th Edition, Ed. Hans Zweifel, Hanser Publishers München, Carl Hanser Verlag München, 2001, zu entnehmen.

Mehrschichtfolie

Die in der Mehrschichtfolie verwendeten (Meth)acrylatcopolymere und das Polycarbonat sind so ausgewählt, daß ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 100 °C mit einem Relativwert von mindestens 90 % des Wertes des enthaltenen Polycarbonats aufweist.

Die in der Mehrschichtfolie verwendeten (Meth)acrylatcopolymere und das Polycarbonat sind bevorzugt so ausgewählt, daß die Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 100 °C eines aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellten Probekörpers bevorzugt einen Absolutwert von 120 % oder darüber aufweist.

Die in der Mehrschichtfolie verwendeten (Meth)acrylatcopolymere und das Polycarbonat sind besonders bevorzugt so ausgewählt, daß bei einem aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellten Probekörper mindestens vier der fünf weiteren Eigenschaften erfüllt sind:

- I. eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) von mindestens 130 °C
- II. ein E-Modul (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 2000 MPa
- III. ein E-Modul (ISO 527-2) bei 100 °C von mindestens 1800 MPa
- IV. eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 70 % des Wertes des enthaltenen Polycarbonats
- V. einen Schmelzindex MVR (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg) von 0,5 bis 2,0 cm³/10 min.

Unter der Polycarbonatschicht c) kann sich optional noch eine haftvermittelnde Schicht (Primerschicht) und eine Schicht aus einem Kunststoff, z. B. Acrylsäureester/Styrol/Acrylnitril-Pfropfcopolymer (ASA), Polybutylenterephthalat oder Polyurethan, der optional glasfaser-, insbesondere kurzfaser-, langfaser- oder aber kohlenstofffaser-verstärkt sein kann, befinden.

Bevorzugt handelt es sich um eine Schicht aus optional verstärktem Kunststoff, die durch Hinterspritzen oder Hinterschäumen aufgebracht wurde.

Verfahren

Die Mehrschichtfolie kann in an sich bekannter Weise durch Lackieren, Laminieren, bevorzugt aber durch Coextrusion der Schichten a), b, und c) hergestellt werden. Dies ist insbesondere dann möglich, wenn die Trägerschicht c) aus Polycarbonat besteht, welches einen um nicht mehr als 30 % höheren, bevorzugt nicht mehr als 20 % höheren, besonders bevorzugt den gleichen oder einen niedrigeren MVR-Wert (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg) als die Schmelzen der Schichten a) oder b) mit den (Meth)acrylatcopolymeren aufweist. Insbesondere kann der MVR-Wert des Polycarbonats im Bereich von 0,2 bis 2,0, bevorzugt von 0,5 bis 1,8 liegen.

Die Schichten a) und b) können jeweils Schichtdicken im Bereich 5 bis 200, bevorzugt 10 bis 130 μm aufweisen. Die Trägerschicht kann Schichtdicken von z. B. 100 bis 5000 μm aufweisen. Die Folienbreite kann im Bereich von z. B. 100 bis 2000 mm liegen.

Recycling

Der Aufbau der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie ermöglicht ein Verfahren bei dem man Folienabfall zerkleinert, direkt als Trägerschicht c) verwendet oder dem Material für die Trägerschicht c), z. B. reinem Polycarbonat, in der Schmelze zumischt, und die Mehrschichtfolie aus den Schmelzen a), b) und der Schmelze der bzw. für die Trägerschicht c) coextrudiert, wobei der Vorgang mehrfach erfolgen kann, mit der Maßgabe, daß die Trägerschicht c) nicht mehr als 30 Gew.-% des Materials der Schichten a) und b) enthalten darf.

Wenn man Folienmaterial, z. B. verschnittbedingten Abfall, dessen Schichten a) und b) 20 Gew.-% ausmachen und die ausschließlich aus Polycarbonat bestehende Schicht c) folglich 80 Gew.-% ausmacht, wiederverwerten will, kann man dieses direkt für die Schmelze einer neuen Trägerschicht c) einsetzen, die dann 20 Gew.-% des Materials der Schichten a) und b) enthält. Die Eigenschaften einer daraus hergestellten Trägerschicht bzw. einer neuen Mehrschichtfolie werden bei diesem Anteil noch nicht wesentlich beeinträchtigt. Alternativ kann man das Material auch wiederverwerten, indem man es in geringeren Anteilen einer für die Trägerschicht vorgesehenen Polycarbonat-Schmelze zumischt.

Verwendungen

Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie kann insbesondere für äußere Oberflächen von Haushaltsgeräten, Kommunikationsgeräten, Hobby- oder Sportgeräten, Karosserieteilen oder Teilen von Karosserieteilen im Automobil-, Schiffs- oder Flugzeugbau verwendet werden.

Teilverträgliche Polymermischungen

Die Erfindung betrifft somit teilverträgliche Polymermischungen aus einem (Meth)acrylatcopolymer und einem Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus der Polymermischung hergestellter Probekörper in Folge der Teilverträglichkeit der Polymere in der Durchsicht nicht transparent sondern transluzent, also getrübt durchsichtig, erscheint und ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 100 °C mit einem

Relativwert von mindestens 90 % des Wertes des enthaltenen Polycarbonats aufweist.

Die vorteilhaften Eigenschaften der Teilverträglichkeit treten ab einem Anteil von einem der Polymere von mindestens 5, bevorzugt mindestens 10 oder mindestens 20 Gew.-% in der Mischung deutlich hervor.

Die Transluzenz äußert sich z. B. in einer gegenüber klaren Formkörpern deutlich reduzierten Transmission.

Der Lichttransmissionsgrad für Tageslicht (Normlichtart D65, 10°) τ_{D65} s. z. B. DIN 5033/5036, eines Probekörpers aus Mischung gleicher Anteile von teilverträglichen (Meth)acrylatcopolymeren und Polycarbonat kann z. B. im Bereich von 25 bis 65 % liegen.

Bei Formkörpern mit einem Schichtaufbau aus beiden teilverträglichen Polymeren, wie bei der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie, befindet sich die teilverträgliche Mischung an der Grenzfläche zwischen den Polymeren. Die Teilverträglichkeit, Trübung, in der Grenzfläche ist mit bloßen Auge meist nicht zu erkennen, kann aber z. B. bei der Betrachtung eines dünnen Schnitts unter dem Lichtmikroskop erkannt werden.

Bei einem einheitlichen Formkörper oder einem Teil eines solchen, der aus einer Mischung beider teilverträglichen Polymeren besteht, liegt ebenfalls die erfindungsgemäße teilverträgliche Polymermischung vor.

Eine teilverträgliche Polymermischung liegt bei der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie in der Schichtgrenze von Schicht b) zur Trägerschicht c) und

gegebenenfalls in der Schicht c) vor, sofern diese Anteile der Schichten a) und b) enthält.

BEISPIELE

Prüfungen und Messungen

Sowohl aus den mit UV-Absorber versetzten (Meth)acrylatcopolymer 1 bis 4, als auch von den Polycarbonattypen (PC-Typ) 1 bis 3, sowie von den 20/80 Mischungen aus den (Meth)acrylatcopolymer 1 bis 4 mit den PC-Typen 1 bis 3 wurden normgerechte Prüfkörper durch Spritzguss hergestellt.

Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50)

E-Modul (ISO 527-2) bei 23 °C

E-Modul (ISO 527-2) bei 100 °C

Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C

Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 100 °C

Schmelzindex MVR (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg)

Zugfestigkeit (ISO 527-2) bei 23 °C

Zugfestigkeit (ISO 527-2) bei 100 °C

Herstellung der (Meth)acrylatcopolymere 1 bis 4

(Meth)acrylatcopolymer 1

In 90 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 10 Gew.-Teilen Cyclohexylmethacrylat werden 0,035 Gew.-Teile Dilauroylperoxid, 0,01 Gew.-Teile 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan und 0,33 Gew.-Teile Dodecylmercaptan gelöst. Das resultierende Gemisch wird in eine Polymerisationskammer gefüllt und 10 Minuten entgast. Danach wird im Wasserbad 5 Stunden bei 65°C, nachfolgend 24 Stunden bei 55°C Wasserbadtemperatur polymerisiert. Nach Entfernung der Polymerisationskammer aus dem Wasserbad wird das Polymerisat in der Polymerisationskammer noch 10 Stunden bei 120°C im Luftschränk getempert. Die Lösungsviskosität des Polymeren in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) beträgt 60 ml/g (J-Wert). Die Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) beträgt 109,8 °C.

(Meth)acrylatcopolymer 2

In 80 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 20 Gew.-Teilen Cyclohexylmethacrylat werden 0,035 Gew.-Teile Dilauroylperoxid, 0,01 Gew.-Teile 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan und 0,33 Gew.-Teile Dodecylmercaptan gelöst. Das resultierende Gemisch wird in eine Polymerisationskammer gefüllt und 10 Minuten entgast. Danach wird im Wasserbad 5 Stunden bei 65°C, nachfolgend 24 Stunden bei 55°C Wasserbadtemperatur polymerisiert. Nach Entfernung der Polymerisationskammer aus dem Wasserbad wird das Polymerisat in der Polymerisationskammer noch 10 Stunden bei 120°C im Luftschränk getempert. Die Lösungsviskosität des Polymeren in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) beträgt 60 ml/g (J-Wert). Die Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) beträgt 107,2 °C.

(Meth)acrylatcopolymer 3

In 90 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 10 Gew.-Teilen Cyclohexylmethacrylat werden 0,035 Gew.-Teile Dilauroylperoxid, 0,01 Gew.-Teile 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan und 0,40 Gew.-Teile Dodecylmercaptan gelöst. Das resultierende Gemisch wird in eine Polymerisationskammer gefüllt und 10 Minuten entgast. Danach wird im Wasserbad 5 Stunden bei 65°C, nachfolgend 24 Stunden bei 55°C Wasserbadtemperatur polymerisiert. Nach Entfernung der Polymerisationskammer aus dem Wasserbad wird das Polymerisat in der Polymerisationskammer noch 10 Stunden bei 120°C im Luftschrank getempert. Die Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) beträgt 50 ml/g (J-Wert).

(Meth)acrylatcopolymer 4

In 80 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 20 Gew.-Teilen Cyclohexylmethacrylat werden 0,035 Gew.-Teile Dilauroylperoxid, 0,01 Gew.-Teile 2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan und 0,40 Gew.-Teile Dodecylmercaptan gelöst. Das resultierende Gemisch wird in eine Polymerisationskammer gefüllt und 10 Minuten entgast. Danach wird im Wasserbad 5 Stunden bei 65°C, nachfolgend 24 Stunden bei 55°C Wasserbadtemperatur polymerisiert. Nach Entfernung der Polymerisationskammer aus dem Wasserbad wird das Polymerisat in der Polymerisationskammer noch 10 Stunden bei 120°C im Luftschrank getempert. Die Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) beträgt 50 ml/g (J-Wert).

Lichtschutzmittel

Nach Herstellung der (Meth)acrylatcopolymer 1 bis 4 wurden diese zusammen mit dem UV-Absorber Tinuvin® 360, Fa. Ciba, (0,6 Gew.-%) granuliert.

Zum Vergleich wird eine Standard-Polymethylmethacrylat(PMMA)-Formmasse (Copolymer aus 96 Gew.-% Methylmethacrylat und 4 Gew.-% Methylacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von ca. 140.000 (g/mol), die mit Polycarbonat unverträglich ist, mit aufgeführt.

Die Eigenschaften der (Meth)acrylatcopolymere 1 bis 4 und der Standard-Polymethylmethacrylat-Formmasse sind in **Tabelle 1** zusammengefaßt

Mischungen der (Meth)acrylatcopolymere 1 bis 4 mit verschiedenen Polycarbonaten

Die mit UV – Absorber compoundierten (Meth)acrylatcopolymere 1 bis 4 wurden mit drei unterschiedlichen handelsüblichen Polycarbonat Typen der *Fa. DOW* in einem Gewichtsverhältnis von 20 zu 80 ((Meth)acrylatcopolymer zu Polycarbonat) in einem Zweischnellenextruder compoundiert.

Die Namen der PC Typen lauten:

- Polycarbonattyp 1 (Calibre® 300-10)
- Polycarbonattyp 2 (Calibre® 200-10)
- Polycarbonattyp 3 (Calibre® 200-23)

Die Eigenschaften der Polycarbonattypen 1 bis 3 und deren Mischungen mit (Meth)acrylatcopolymeren 1 bis 4 sind in **Tabelle 2** zusammengefaßt.

Chemikalienbeständigkeitstests

Die mit UV-Absorber versetzten (Meth)acrylatcopolymere 1 und 2 als auch eine Standard Polymethylmethacrylat-Formmasse (Copolymer aus 96 Gew.-% Methylmethacrylat und 4 Gew.-% Methylacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von ca. 140.000 (g/mol), mit Polycarbonat unverträglich) wurden zu Platten extrudiert und diese Chemikalienbeständigkeitstests ausgesetzt.

Daneben ist die Chemikalienbeständigkeit der erfindungsgemäßen (Meth)acrylatcopolymere 1 und 2 im Vergleich zu Standard-Polymethylmethacrylat bzgl. sauren, basischen wässriger Lösungen, als auch Pankreatin-Lösung und Benzin vergleichbar. Zusätzlich ist die Spannungsrißbeständigkeit von extrudierten Platten aus den erfindungsgemäßen (Meth)acrylatcopolymeren 1 und 2 bei Einwirkung von Ethanol / Wasser Lösungen deutlich besser als die der mit Standard-Polymethylmethacrylat hergestellten Platten.

Tabelle 1: Eigenschaften der (Meth)acrylatcopolymer 1 bis 4 und einer Standard-Polymethylmethacrylat-Formmasse

Monomerzusammensetzung		Standard- PMMA	(Meth)acrylat- copolymer 1	(Meth)acrylat- copolymer 2	(Meth)acrylat- copolymer 3	(Meth)acrylat- copolymer 4
Methylmethacrylat	Gew.-%		90	80	90	80
Cyclohexylmethacrylat	Gew.-%		10	20	10	20
Eigenschaften						
J-Wert	Einheit					
VST	ml/g		60	60	50	50
	°C	104	109,8	107,2		
Schlagzähigkeit	kJ/m ²	20	22,6	17,4		
E-Modul (T = 23 °C)	MPa	3300	3300	3200		
E-Modul (T = 100 °C)	MPa	780	960	960		
Zugfestigkeit (T = 23 °C)	MPa	70,3	71,2	56,4		
Zugfestigkeit (T = 100 °C)	MPa	20,3	23,7	24,2		

Tabelle 2: Eigenschaften der Polycarbonattypen 1 bis 3 sowie deren Mischungen mit den (Meth)acrylatcopolymer 1 bis 4
Beispiele A bis D: erfindungsgemäß, Beispiele E bis L: nicht erfindungsgemäß

Abmischung																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
(Meth)acrylatco- polymer Anteil	1		2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					

PATENTANSPRÜCHE

1. Mehrschichtfolie, umfassend zumindest eine obere Schicht a) und eine mittlere Schicht b) aus (Meth)acrylatcopolymeren sowie eine Trägerschicht c) aus Polycarbonat,

dadurch gekennzeichnet, daß

- a) die obere Schicht ein Lichtschutzmittel enthält und aus einem (Meth)acrylatcopolymeren besteht, welches mit dem Polycarbonat der Trägerschicht c) teilverträgliche Mischungen ausbilden kann, wobei ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 75 % aufweist,
- b) die mittlere Schicht einen Farbstoff und gegebenenfalls ein Lichtschutzmittel enthält und aus einem identischen oder verschiedenen (Meth)acrylatcopolymeren besteht, welches mit dem Polycarbonat der Trägerschicht c) teilverträgliche Mischungen ausbilden kann, wobei ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 75 % aufweist,
- c) die Trägerschicht aus Polycarbonat besteht, welches gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% des Materials der Schichten a) und b) enthalten kann.

2. Mehrschichtfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)acrylatcopolymere aus folgenden Einheiten bestehen:

- a) 95 bis 5 Gew.-% Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls 0 bis 40 Gew.-% weiteren vinylischen Monomer-Einheiten und
- b) 5 bis 95 Gew.-% Estern der (Meth)acrylsäure, die folgende Reste in der Estergruppe aufweisen können:

Cycloalkyl- oder ein mehrfachalkylsubstituierter Cycloalkylrest mit 5 bis 12 C-Atomen, wobei die genannten Reste über Alkylengruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, die auch verzweigt sein können, oder Oxyalkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen an den (Meth)acrylsäure-Carboxylrest gebunden sein können.

3. Mehrschichtfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)acrylatcopolymere, aus 60 bis 95 Gew.-% Methylmethacrylat und 40 bis 5 Gew.-% Cyclohexylmethacrylat bestehen.
4. Mehrschichtfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)acrylatcopolymere eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) im Bereich von 50 bis 80 ml/g aufweisen.
5. Mehrschichtfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)acrylatcopolymere eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) von mindestens 105 °C aufweisen.

6. Mehrschichtfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich unter der Polycarbonatschicht c) noch eine optionale haftvermittelnde Schicht (Primerschicht) und eine Schicht aus einem Kunststoff, der optional faserverstärkt sein kann, befindet.
7. Mehrschichtfolie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus Kunststoff durch Hinterspritzen oder Hinterschäumen aufgebracht wurde und den Kunststofftyp Acrylsäureester/Styrol/Acrylnitril-Pfropfcopolymer (ASA), Polybutylenterephthalat oder Polyurethan umfasst.
8. Mehrschichtfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Schicht deckend eingefärbt ist.
9. Mehrschichtfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polycarbonat der Trägerschicht ein mittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 35.000 bis 70.000 aufweist.
10. Mehrschichtfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die (Meth)acrylatcopolymere und das Polycarbonat so ausgewählt sind, daß ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 100 °C mit einem Relativwert von mindestens 90 % des Wertes des enthaltenen Polycarbonats aufweist.

11. Mehrschichtfolie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 100 °C einen Absolutwert 120 % aufweist.
12. Mehrschichtfolie nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper mindestens vier der fünf weiteren Eigenschaften aufweist:
- I. eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) von mindestens 130 °C
 - II. ein E-Modul (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 2000 MPa
 - III. ein E-Modul (ISO 527-2) bei 100 °C von mindestens 1800 MPa
 - IV. eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 23 °C von mindestens 70 % des Wertes des enthaltenen Polycarbonats
 - V. einen Schmelzindex MVR (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg) von 0,5 bis 2,0 cm³/10 min.
13. Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 in an sich bekannter Weise durch Coextrusion der Schichten a), b, und c).

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man Folienabfall zerkleinert, direkt als Trägerschicht c) verwendet oder dem Material für die Trägerschicht c) in der Schmelze zumischt, und die Mehrschichtfolie aus den Schmelzen a), b) und einer Schmelze der Trägerschicht c) coextrudiert, wobei der Vorgang mehrfach erfolgen kann, mit der Maßgabe, daß Trägerschicht c) nicht mehr als 30 Gew.-% des Materials der Schichten a) und b) enthalten darf.
15. Verwendung einer Mehrschichtfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 für äußere Oberflächen von Haushaltsgeräten, Kommunikationsgeräten, Hobby- oder Sportgeräten, Karosserieteilen oder Teilen von Karosserieteilen im Automobil-, Schiffs- oder Flugzeugbau.
16. Teilverträgliche Polymermischung aus einem (Meth)acrylatcopolymer und einem Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus der Polymermischung hergestellter Probekörper in Folge der Teilverträglichkeit der Polymere in der Durchsicht nicht transparent sondern transluzent erscheint und ein aus einer Mischung aus 20 Gew.-% (Meth)acrylatcopolymer und 80 Gew.-% Polycarbonat hergestellter Probekörper eine Bruchdehnung (ISO 527-2) bei 100 °C mit einem Relativwert von mindestens 90 % des Wertes des enthaltenen Polycarbonats aufweist.

17. Teilverträgliche Polymermischung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß sich diese bei Formkörpern mit einem Schichtaufbau aus beiden teilverträglichen Polymeren an der Grenzfläche zwischen diesen befindet und/oder daß es sich um einen einheitlichen Formkörper oder einen Teil eines solchen handelt, der insgesamt aus der teilverträglichen Polymermischung besteht.
18. Teilverträgliche Polymermischung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß diese in einer Mehrschichtfolie gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 in der Schichtgrenze von Schicht b) zur Trägerschicht c) und gegebenenfalls in der Schicht c) enthalten ist, sofern diese Anteile der Schichten a) und b) enthält.